

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 77 33197**

(54) **Procédé de fabrication de matières plastiques renforcées.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). **B 29 D 3/02.**

(22) Date de dépôt ..... **4 novembre 1977, à 14 h 49 mn.**

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 6 novembre 1976, n. 46.267/1976 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... **B.O.P.I. — «Listes» n. 22 du 2-6-1978.**

(71) Déposant : **Société dite : CIBA-GEIGY AG. Société par actions, résidant en Suisse.**

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : **Cabinet Casanova et Akerman.**

La présente invention concerne un procédé de fabrication de rubans utilisables pour le bobinage de filaments, à partir d'une matière plastique sous forme de pellicule et de matières de renforcement fibreuses unidirectionnelles (y compris des matières filamenteuses), ainsi que les rubans et bobinages de filaments obtenus selon l'invention.

Le procédé de bobinage de filaments se fait couramment avec des filaments ou rubans de fibres unidirectionnelles qui sont imprégnés d'une composition résineuse solide ou semi-solide mais pouvant être encore durcie, l'imprégnation des fibres se faisant ordinairement par immersion de faisceaux de fibres dans une cuve d'une composition résineuse liquide, puis évaporation du solvant et/ou chauffage pour solidifier la composition de résine. Toutefois, certaines matières, comme les fibres de carbone, ne peuvent souvent être imprégnées d'une manière satisfaisante de cette manière car la quantité de composition résineuse qu'elles peuvent absorber dépend de l'état plus ou moins lâche du faisceau de fibres, et comme cet état, peut varier d'une partie à l'autre d'un même câble, l'absorption d'une quantité déterminée de la composition résineuse liquide est impossible. Pour remédier à cette difficulté, des méthodes ont été élaborées dans lesquelles l'imprégnation se fait avec une pellicule solide de la composition résineuse durcissable, qui est appliquée sur un côté ou sur les deux côtés des fibres, et le "sandwich" de résine et de fibres ainsi formé est chauffé sous pression de manière que la composition s'écoule autour des fibres en formant un pré-imprégné avec une répartition régulière de la résine. De tels procédés sont décrits dans les brevets français Nos 2.028.508 et 2.032.593 ainsi que dans le brevet français N° 2.005.213.

Ces procédés sont tout à fait satisfaisants dans le cas d'une bande relativement large, mais s'il s'agit d'un ruban mince, formé d'un seul câble de fibres, ils sont souvent trop longs pour avoir un intérêt pratique. Des essais ont été entrepris en vue de surmonter cette difficulté en préparant une feuille du composite de largeur normale, qui est ensuite fendue en minces rubans, par exemple de la

manière décrite dans le brevet français N° 2.056.490, mais cette méthode n'est pas encore pleinement satisfaisante car il est inévitable que certaines fibres soient coupées sur les bords des rubans, et certaines matières, en particulier  
5 les polyamides aromatiques, sont très difficiles à fendre sans que les bords s'effilochent, ce qui diminue les avantages obtenus par l'emploi de longueurs continues de renforcement.

Il existe donc un besoin pour un procédé de fabrication de rubans de matières plastiques renforcées  
10 avec des fibres unidirectionnelles, permettant d'obtenir des rubans avec une quantité de matière plastique bien déterminée et régulière, et sans que ces rubans aient des bords coupés.

La présente demanderesse a précisément trouvé un tel procédé, consistant à imprégner avec une feuille de la  
15 matière plastique des bandes séparées de fibres unidirectionnelles comportant des bandes auxiliaires d'une autre matière placées entre toutes les bandes de fibres unidirectionnelles sur une feuille de support ou dos de renforcement. L'enlèvement des bandes auxiliaires laisse ensuite sur le support des  
20 rubans de fibres unidirectionnelles imprégnés.

La présente invention a ainsi pour objet un procédé de préparation de rubans d'une matière plastique renforcée avec des fibres unidirectionnelles, procédé selon lequel :

25 1) on place, alternativement, des fibres unidirectionnelles en une série de bandes parallèles séparées et une série de bandes auxiliaires sur une matière plastique, sur un support comprenant une première feuille continue séparable,

30 2) on applique sur les fibres unidirectionnelles et sur les bandes auxiliaires une seconde feuille continue séparable, laquelle peut être recouverte, sur le côté en contact avec les fibres et les bandes auxiliaires, avec la même matière plastique ou une matière plastique différente,

35 3) on chauffe l'ensemble sous pression de manière que la matière plastique ou les deux matières plastiques s'écoule autour des fibres unidirectionnelles en formant une série

de rubans cohérents,

4) on retire une seule (l'une ou l'autre) des feuilles séparables, et

5) on enlève les bandes auxiliaires d'entre les rubans de la matière plastique renforcée par les fibres unidirectionnelles avec l'excès de matière plastique qui y adhère.

Les opérations 4 et 5 peuvent se faire simultanément le cas échéant.

Les fibres unidirectionnelles peuvent être des fibres de métaux ou des fibres non métalliques, naturelles ou synthétiques, des matières appropriées étant par exemple l'acier, le coton, la rayonne, les polyesters, la soie, le jute, le bore et, plus particulièrement, le carbone, le verre ou un polyamide aromatique.

Il est essentiel que les bandes auxiliaires soient ou bien non fibreuses ou bien formées de fibres stables dans leur configuration, de manière qu'elles ne puissent s'entremêler avec les fibres unidirectionnelles et empêcher ainsi la formation de rubans unidirectionnels à bords nets. De telles fibres appropriées peuvent être tissées, piquées, retordues ou liées, et comprennent par exemple des bandes tissées en coton, nylon ou autres fibres synthétiques, des mèches ou boudins de fibres de verre continues prenant la forme d'un ruban au cours de l'imprégnation, ou encore des cordes ou cordons de fibres végétales ou synthétiques. Des bandes auxiliaires non fibreuses appropriées peuvent être par exemple en caoutchoucs naturels ou synthétiques ou en matières thermoplastiques, pouvant être plates ou avoir un profil prenant par compression une forme plate, par exemple baguettes ou tubes. On peut aussi utiliser des mousses de caoutchoucs ou de matières thermoplastiques sous forme de bandes.

Les bandes auxiliaires ont un double rôle. En premier lieu, elles permettent d'éliminer l'excès de matière plastique résultant de l'imprégnation des fibres unidirectionnelles, ce qui permet d'avoir une quantité bien déterminée de la matière plastique, et en second lieu, elles constituent une barrière physique à l'étalement des fibres unidirectionnelles, ce qui permet d'obtenir des rubans unidirectionnels ayant une largeur

prédéterminée et à bords parallèles.

Si les bandes auxiliaires sont des bandes fibreuses ou en mousses, la matière plastique qui imprègne les fibres unidirectionnelles imprègne aussi ces bandes, et ainsi leur enlèvement élimine l'excès de matière plastique d'entre les rubans unidirectionnels. Si les bandes auxiliaires ne sont ni fibreuses ni en mousse, la matière plastique en excès forme une couche à la surface de la bande, et pour assurer l'élimination totale de cet excès, il doit y avoir une plus grande adhérence entre la matière plastique et les bandes auxiliaires qu'entre la matière plastique et la feuille de support ou dos de renforcement. Des combinaisons appropriées de matières peuvent être facilement trouvées par des essais courants.

Les bandes auxiliaires auront de préférence une épaisseur, lorsqu'elles sont comprimées au cours de l'imprégnation, égale à celles des fibres unidirectionnelles imprégnées, bien qu'elles puissent être sans inconvénient un peu plus épaisses ou plus minces.

La matière plastique sur laquelle les fibres sont couchées peut être sous forme de bandes dont chacune est plus large que les bandes de fibres unidirectionnelles qui sont disposées par dessus, ou, de préférence, la matière plastique sera sous la forme d'une feuille continue recouvrant la surface de la matière séparable.

La ou les matières plastiques peuvent comprendre une seule résine thermodurcissable, par exemple une résine époxyde (c'est-à-dire une substance ayant en moyenne plus d'un groupe 1,2-époxyde par molécule) ou bien un résol, d'un phénol tel que le phénol lui-même et d'un aldéhyde comme le formaldéhyde, ou elle peut aussi comprendre un mélange de plusieurs résines thermodurcissables, et les compositions thermodurcissables contiennent en outre un agent durcisseur. La ou les matières plastiques peuvent également consister en, ou contenir en mélange avec une résine thermodurcissable, une ou plusieurs substances thermoplastiques qui ne sont pas thermodurcissables. Des exemples de tels mélanges sont des résols avec, comme composant thermoplastique, un poly(vinyl acétal) ou un nylon ;

une novolaque formée d'un phénol comme le phénol lui-même et de formaldéhyde ou d'un autre aldéhyde, avec, comme composant thermoplastique un caoutchouc de néoprène ou d'acrylonitrile, ou encore une résine époxyde avec, comme composant thermoplastique, 5 une résine phénoxy (c'est-à-dire un polyéther polyoxyarylène polyhydroxylique pratiquement sans groupes 1,2-époxyde, qui est un copolymère d'un diphénol avec un éther diglycidylique d'un diphénol ou avec l'épichlorhydrine et qui comporte des motifs de formule  $-O-ROCH_2CH(OH)CH_2-$ , R étant un groupe arylène), ou 10 un copolymère d'un hydrocarbure  $\alpha$ -oléfinique avec une  $\alpha$ -oléfine qui est un ester d'un acide carboxylique. Une polysulfone (substance à motifs  $-RSO_2-$ , R ayant la signification ci-dessus) peut être employée avec ou sans une résine époxyde. Toutes ces compositions sont, d'une manière générale, bien connues, 15 et on peut en faire des pellicules d'une manière habituelle.

La matière plastique peut être préparée sur un support détachable en une matière séparable quelconque ordinaire, le polyéthylène, le polypropylène, ou un papier (cellulosique) traité avec un agent de séparation étant préférables, de même que pour 20 constituer la seconde feuille séparable continue.

La quantité de fibres unidirectionnelles déposées pour former chaque bande, et la pression appliquée au cours de l'imprégnation, déterminent l'épaisseur finale des rubans dont la largeur est déterminée principalement par la distance 25 entre les bandes auxiliaires. De préférence, 1 à 10 câbles comprenant chacun de 1000 à 20.000 fibres, sont mis pour former chaque bande, et on applique de préférence une pression d'environ 150 à 1000 kPa, en particulier de 300 à 600 kPa, pour avoir une épaisseur finale de ruban comprise entre 0,025 et 0,4 mm, avec une 30 largeur de 3 à 30 mm. Ce pressage se fait en général à des températures de 50 à 180°C, notamment de 80 à 140°C, mais avec certaines matières plastiques, en particulier des matières thermoplastiques à haut point de fusion, des températures supérieures à 180°C peuvent être nécessaires pour assurer une imprégnation complète.

35 La compression pour l'imprégnation peut se faire dans une presse mais habituellement on emploie des rouleaux qui peuvent être élastiques, par exemple des rouleaux en caoutchouc,

ou de préférence des rouleaux en une matière non élastique, notamment en un métal, et le cas échéant, on peut prendre des rouleaux comportant des cannelures pour adapter les contours des bandes sur la feuille support.

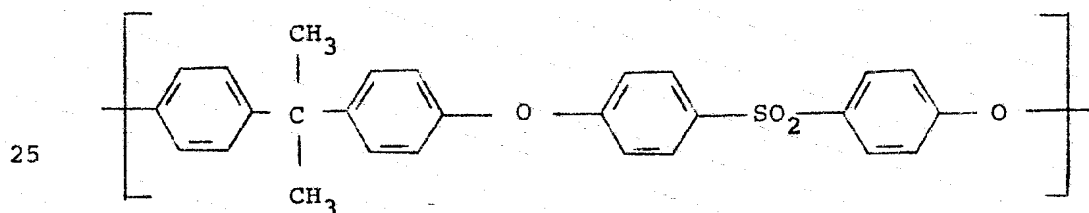
5 Les exemples suivants illustrent la présente invention, exemples dans lesquels toutes les parties de matières sont des parties pondérales.

Les matières employées sont les suivantes :

La "résine époxyde A" est un éther polyglycidyle  
10 préparé de manière connue à partir du 2,2-bis(4-hydroxyphényl) propane et de l'épichlorhydrine en présence d'un alcali, ayant une teneur en époxyde de 5,0 à 5,2 équiv./kg et une viscosité à 21°C de 20 à 40 Pa.s.

La "polysulfone A" est un produit de Union Carbide  
15 Corporation vendu sous la dénomination Polysulphone P1700. D'après le fabricant, ce produit fond entre 350 et 360°C, sa température de déformation à chaud (spécification ASTM D 648) est de 175°C et il comprend, en moyenne, par molécule, 50 à 80 motifs de formule :

20



#### Exemple 1

On dissout un mélange de 100 parties de la résine  
30 époxyde A, 70 parties de la polysulfone A et 5 parties du complexe de trifluorure de bore et de monoéthylamine dans 120 parties de chlorure de méthylène et on verse la solution sur une bande de 400 mm de largeur d'un papier séparable enduit d'une silicone. Le papier est ensuite chauffé en étuve à 70°C  
35 pour éliminer le solvant ce qui laisse une pellicule de la composition résineuse de 40 g au mètre carré.

- Cette pellicule sur son support est couchée, le côté résine par dessus, sur une surface plate et on dispose par dessus la résine, en lignes parallèles, des groupes de trois câbles de fibres unidirectionnelles d'un polyamide aromatique, à savoir le poly(p-phénylène-téréphtalamide), alternant avec des bandes d'un ruban de coton tissé, chaque câble de fibres comprenant environ 6000 filaments. Le ruban de coton a 10 mm de largeur et 0,19 mm d'épaisseur et ces rubans sont disposés à 17 mm les uns les autres.
- Une seconde couche de papier séparable enduit de résine est disposée par dessus les fibres et rubans, puis on fait passer le "sandwich" ainsi formé entre une série de rouleaux en acier qui le chauffent à 120°C pendant 1 minute sous une pression de 560 kPa. Les câbles sont ainsi imprégnés de la résine et aplatis à une largeur de 17 mm et une épaisseur de 0,22 mm. La couche supérieure de papier séparable est alors enlevée, de même que les rubans de coton, qui sont imprégnés de l'excès de résine et ont une épaisseur finale de 0,22 mm, et il reste une série de rubans à côtés parallèles de fibres du polyamide aromatiques imprégnées de la résine sur un support de matière séparable. Ces rubans peuvent être retirés et utilisés pour le bobinage de filaments.

- On peut obtenir des résultats semblables en remplaçant le ruban de coton tissé par une corde de coton et en utilisant des fibres unidirectionnelles de carbone à la place des fibres unidirectionnelles de polyamides aromatiques.

#### Exemple 2

- On recommence l'exemple 1 mais à la place des groupes de trois câbles de fibres unidirectionnelles du polyamide aromatique, on dispose des groupes d'un seul câble de cette même fibre, qui alternent avec un seul câble de mèche de fibres de verre à 2000 filaments par câble.

- Après l'imprégnation avec les pellicules de résine, la couche supérieure de papier séparable et les fibres de verre imprégnées sont éliminées, ce qui laisse une série de rubans à côtés parallèles de fibres du polyamide aromatique imprégnés de résine sur un support de matière séparable. Chaque ruban a une largeur de 7 mm, et il y a un intervalle de 6 mm entre deux rubans voisins.



## REVENDEICATIONS

1 - Procédé de préparation de rubans d'une matière plastique renforcée avec des fibres unidirectionnelles, procédé selon lequel :

5                   1) on place, alternativement, des fibres unidirectionnelles en une série de bandes parallèles séparées et une série de bandes auxiliaires sur une matière plastique, sur un support comprenant une première feuille continue séparable,

                  2) on applique sur les fibres unidirectionnelles et sur les bandes auxiliaires une seconde feuille continue  
10                   séparable,

                  3) on chauffe l'ensemble sous pression de manière que la matière plastique s'écoule autour des fibres unidirectionnelles en formant une série de rubans cohérents,

                  4) on retire une seule des feuilles séparables, et  
15                   5) on enlève les bandes auxiliaires d'entre les rubans de la matière plastique renforcée par les fibres unidirectionnelles avec l'excès de matière plastique qui y adhère.

2 - Procédé selon la revendication  
20 1, dans lequel la seconde feuille continue séparable est recouverte de matière plastique sur le côté qui est en contact avec les fibres et les bandes auxiliaires.

3 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel la matière plastique est une matière thermodurcissable.

25 4 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel la matière plastique est une matière thermoplastique.

5 - Procédé selon la revendication 3, dans lequel la matière plastique thermodurcissable comprend aussi une matière thermoplastique.

30 6 - Procédé selon la revendication 3, dans lequel la matière thermodurcissable est une résine époxyde ou un résol.

7 - Procédé selon la revendication 4, dans lequel la matière thermoplastique est une polysulfone.

8 - Procédé selon la revendication 5, dans lequel  
35 la matière plastique comprend un mélange :

- d'un résol et d'un poly(vinyl acétal) ou d'un nylon ;

- d'une novolaque et d'un caoutchouc de néoprène ou d'acrylonitrile, ou

- d'une résine époxyde et d'une résine phénoxy, ou d'un copolymère d'un hydrocarbure  $\alpha$ -oléfinique avec une  $\alpha$ -oléfine qui est un ester ou d'un acidecarboxylique, ou d'une polysulfone.

5 9 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel la première et la seconde feuilles continues de matière séparable sont constituées par du polyéthylène, du polypropylène ou un papier traité avec un agent de séparation.

10 10 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel les bandes auxiliaires sont des rubans tissés de coton ou d'une fibre synthétique, des mèches de fibres de verre continues ou bien une corde ou un cordon de fibres végétales ou synthétiques.

11 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel les bandes auxiliaires sont constituées par un caoutchouc naturel ou synthétique ou par une matière thermoplastique.

15 12 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel les fibres unidirectionnelles sont des fibres de carbone, de verre ou d'un polyamide aromatique.

20 13 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel chaque bande de fibres unidirectionnelles comprend de 1 à 10 câbles, dont chacun comporte 1000 à 20.000 fibres.

14 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel on applique une pression de 150 à 1000 kPa aux bandes de fibres unidirectionnelles et aux bandes auxiliaires.

25 15 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel les bandes et fibres unidirectionnelles et les bandes auxiliaires sont chauffées à une température de 50 à 180°C.